

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



51

Int. Cl. 2:

G 01 N 31/10

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

THE COLLEGE LIBRARY

21 DEC 1979

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

DE 27 14 939 B 2

11

21

22

33

34

# Auslegeschrift 27 14 939

Aktenzeichen: P 27 14 939.9-52

Anmeldetag: 2. 4. 77

Offenlegungstag: 5. 10. 78

Bekanntmachungstag: 29. 11. 79

30

Unionspriorität:

32

33

31

54

Bezeichnung:

Verfahren und Vorrichtung zur Untersuchung der Wirksamkeit von festen Katalysatoren

71

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Alfranseder, Josef, 8261 Markt; Rebsdat, Siegfried, Dipl.-Chem. Dr., 8261 Burg; Mayer, Sigmund, 8261 Burgkirchen; Freiberg, Hans-Ulrich, 8262 Althötting

55

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DD

75 415

DE 27 14 939 B 2

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Untersuchung der Wirksamkeit eines festen Katalysators für Reaktionen zwischen gasförmigen Reaktionskomponenten während ihrer Umsetzung in technischem Maßstab, wobei die gasförmigen Reaktionskomponenten unter Reaktionsbedingungen durch die gefüllten Rohre eines Mehrrohrreaktors geführt werden, das gasförmige Umsetzungsprodukt aufgefangen und analysiert wird und aus der Analyse die Wirksamkeit des Katalysators ermittelt wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohr des Mehrrohrreaktors mit dem zu untersuchenden Katalysator gefüllt wird und das aus diesem Rohr austretende Umsetzungsprodukt getrennt von dem aus den anderen Rohren austretenden Umsetzungsprodukt aufgefangen wird.

2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, bestehend aus einem Mehrrohrreaktor mit Rohrleitung zum Auffangen des gasförmigen Umsetzungsproduktes, wobei die Rohre des Mehrrohrreaktors mit Katalysator gefüllt sind, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohr (5a) des Mehrrohrreaktors (1) den zu untersuchenden Katalysator enthält und dieses Rohr (5a) mit einer Rohrleitung (10) versehen ist, die von jener (3), mit der das Umsetzungsprodukt aus den anderen Rohren (5) aufgefangen wird, getrennt ist.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Untersuchung der Wirksamkeit eines festen Katalysators für Reaktionen zwischen gasförmigen Reaktionskomponenten während ihrer Umsetzung in technischem Maßstab, wobei die gasförmigen Reaktionskomponenten unter Reaktionsbedingungen durch die gefüllten Rohre eines Mehrrohrreaktors geführt werden, das gasförmige Umsetzungsprodukt aufgefangen und analysiert wird und aus der Analyse die Wirksamkeit des Katalysators ermittelt wird.

Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Es ist schon seit langem bekannt, daß viele für die chemische Industrie sehr bedeutungsvolle Produkte, wie beispielsweise Äthylenoxid, Vinylchlorid und Methanol, im technischen Maßstab in Mehrrohrreaktoren aufgrund einer heterogen-katalysierten Gasphasenreaktion hergestellt werden. Dabei ist der feste Katalysator in viele einzelne Rohre eingefüllt, die zu einem Bündel zusammengefaßt und von einem Wärmeträgermedium umgeben sind. Die umzusetzenden Ausgangsstoffe (Reaktionskomponenten) und evtl. Hilfsstoffe treten gasförmig an einem Ende des Mehrrohrreaktors ein, beim Durchströmen der einzelnen Rohre findet in diesen unter Reaktionsbedingungen die Umsetzung statt, und das gasförmige Umsetzungsprodukt tritt am anderen Ende des Reaktors aus den einzelnen Rohren aus und verläßt gesammelt den Mehrrohrreaktor. Auch die Mehrrohrreaktoren selbst sind schon seit langem allgemein bekannter Stand der Technik (Ost-Rassow, Lehrbuch der chemischen Technologie, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, 1965, Band 2, 27. Auflage, Seiten 1002, 1091 und 1103).

Es ist ferner bekannt, daß Untersuchungen an neu entwickelten Katalysatoren für die genannten Gasphasenreaktionen in kleinen Laborapparaturen durchge-

führt werden (Zeitschrift »Chemie-Technik«, 4. Jahrgang, 1975, Nr. 12, Seiten 443 bis 448; deutsche Offenlegungsschrift 24 48 449, insbesondere Seiten 26, 27 und 36, 37). In diesen Apparaturen wird zum Beispiel die Wirksamkeit neu entwickelter Katalysatoren unter dem Einfluß verschiedener Variablen, wie Gaszusammensetzung, Temperatur, Druck, Zusatz von Promotoren und dergleichen mehr, untersucht und geprüft.

Aus der DD-PS 75 415 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung bekannt, womit es möglich ist, auch große Katalysatorkörper unter Reaktionsbedingungen zu prüfen, ohne daß die Katalysatorkörper zerkleinert werden müssen, was bei Laborapparaturen in der Regel der Fall ist. Dabei wird der zu prüfende Katalysator in einem Reaktor mit einem oder mehreren, für das Durchleiten der gasförmigen Reaktionskomponenten und für die Aufeinanderanschichtung der Katalysatorkörper speziell ausgerüsteten Rohre eingefüllt, der Reaktor unter Reaktionsbedingungen betrieben und das gasförmige Umsetzungsprodukt aufgefangen und analysiert. Aus den Analysendaten werden die zu untersuchenden Eigenschaften ermittelt.

Mit diesem bekannten Verfahren und der Vorrichtung dazu ist es möglich, insbesondere auch große Katalysatorkörper in labormäßiger oder halbertechnischer Weise zu untersuchen, die ermittelten Werte lassen jedoch keinen eindeutigen Schluß zu, wie sich der untersuchte Katalysator während der großtechnischen Produktion in den dafür üblichen Mehrrohrreaktoren verhalten wird.

Die Übertragung der Ergebnisse aus Laborapparaturen in den technischen Maßstab ist bekanntlich äußerst risikoreich. In einer halbertechnischen Anlage lassen sich zwar die Reaktionsbedingungen bei der großtechnischen Produktion besser simulieren als in einer Laborapparatur, jedoch können die dabei gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen nicht ohne weiteres auf den großtechnischen Bereich übertragen werden. Dies gilt besonders für die großtechnisch durchgeführte Äthylenoxid-Synthese (deutsche Offenlegungsschrift 21 59 346, Seiten 2 bis 13, insbesondere Seiten 12, 13 und 23, 24).

Äthylenoxid wird großtechnisch nach dem Direktoxidationsverfahren aus Äthylen und Sauerstoff unter Verwendung von Silber-Katalysatoren hergestellt (Zeitschrift »Hydrocarbonprocessing«, Jahrgang 1973, Heft November, Seiten 129 bis 132).

Die Untersuchung neu entwickelter Katalysatoren, beispielsweise für die Äthylenoxid-Synthese, in Laborapparaturen oder in halbertechnischen Anlagen hat auch den Nachteil, daß sich die von verschiedenen Stellen in Veröffentlichungen beschriebenen Ergebnisse untereinander nicht oder nur mit vielen Vorbehalten vergleichen lassen. Aus den veröffentlichten Daten läßt sich demnach nicht mit Sicherheit entscheiden, welcher der in verschiedenen Veröffentlichungen beschriebenen Katalysatoren besser ist. Dies ist nur durch direkten Vergleich in einer Versuchsapparatur unter völlig identischen Bedingungen möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, womit es möglich ist, Untersuchungen an festen Katalysatoren für heterogen-katalysierte Gasphasenreaktionen, insbesondere für die Herstellung von Äthylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren, während der technischen Produktion in einem Mehrrohrreaktor durchzuführen.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein

Rohr des Mehrrohrreaktors mit dem zu untersuchenden Katalysator gefüllt wird und das aus diesem Rohr austretende Umsetzungsprodukt getrennt von dem aus den anderen Rohren austretenden Umsetzungsprodukt aufgefangen wird.

Die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht aus einem Mehrrohrreaktor mit Rohrleitung zum Auffangen des gasförmigen Umsetzungsproduktes, wobei die Rohre des Mehrrohrreaktors mit Katalysator gefüllt sind, und ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohr des Mehrrohrreaktors den zu untersuchenden Katalysator enthält und dieses Rohr mit einer Rohrleitung versehen ist, die von jener, mit der das Umsetzungsprodukt aus den anderen Rohren aufgefangen wird, getrennt ist.

Mit dem Verfahren und der Vorrichtung gemäß der Erfindung ist also eine Methode gefunden worden, mit der sich Untersuchungen bezüglich der Wirksamkeit von festen Katalysatoren für heterogene Katalyse in der Gasphase direkt an den für eine großtechnische Produktion eingesetzten Mehrrohrreaktoren während ihres Betriebes durchführen lassen.

Gemäß Erfindung wird der zu untersuchende Katalysator in ein Rohr des Mehrrohrreaktors gefüllt, wobei es gleichgültig ist, welches der vielen Rohre im Mehrrohrreaktor gewählt wird (dieses Rohr wird, sofern es erforderlich ist, vorher frei gemacht, indem die darin befindliche Katalysatorfüllung entleert wird). Sollen gleichzeitig mehrere verschiedene Katalysatoren untersucht werden, so ist jeder einzeln in je ein Rohr des Mehrrohrreaktors einzufüllen.

Das Auffangen des gasförmigen Umsetzungsproduktes, das aus dem Rohr, das mit dem zu untersuchenden Katalysator gefüllt ist, austritt, erfolgt vorzugsweise über eine an das Rohr angeschlossene oder mit ihm verbundene Rohrleitung, die den Gasstrom oder einen Teil davon aufnimmt und aus dem Mehrrohrreaktor herausleitet. Im Falle, daß mehrere Rohre des Mehrrohrreaktors mit einem zu untersuchenden Katalysator gefüllt sind, ist jedes dieser Rohre mit einer Rohrleitung, wie oben beschrieben, versehen. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn der Durchmesser der Rohrleitung (Probenahmeleitung) um 20 bis 70%, vorzugsweise um 30 bis 50%, kleiner ist als der des Reaktorrohres, dessen Gasstrom aufgefangen wird. Dabei wird die Rohrleitung in das Rohr des Mehrrohrreaktors einfach etwas eingeschoben oder an dieses Rohr bis auf einen kurzen Abstand dazu, vorzugsweise bis auf etwa 3 bis 5 mm, herangeschoben und in dieser Stellung fixiert. Im Hinblick auf die beispielsweise bei der industriellen Produktion von Äthylenoxid gebräuchlichen Mehrrohrreaktoren beträgt der innere Durchmesser der Rohrleitung (Probenahmeleitung) 2 bis 20 mm, bevorzugt 3 bis 15 mm, insbesondere 4 bis 12 mm. Bei einer Rohrleitung, die die genannten inneren Durchmesser besitzt, ist die aufgefangene Gasmenge (Probe) so klein im Vergleich zu der aus dem Rohr des Mehrrohrreaktors (an dem die Rohrleitung angeschlossen ist) austretenden Gesamtgasmenge, daß die Gefahr des Ansaugens von Gas (Falschgas), das aus den umgebenden Rohren des Mehrrohrreaktors austritt, nicht besteht. Andererseits ist der Querschnitt der Probenahmeleitung klein im Vergleich zum Querschnitt der Rohre im Mehrrohrreaktor, so daß insgesamt die Gasgeschwindigkeit in dem Reaktorrohr (an dem die Probenahmeleitung angeschlossen ist) mit der Gasgeschwindigkeit der anderen Rohre vergleichbar ist.

Am Ende der aus dem Reaktor beispielsweise mittels eines Stützens herausgeführten Probenahmeleitung ist zweckmäßigerweise ein Probenahmeventil angebracht. Durch Öffnen dieses Ventils kann die Gasprobe aus dem unter Druck stehenden Reaktor entnommen werden. Durch die erfindungsgemäße Anordnung der Probenahmeleitung unmittelbar am Gasausgang eines Reaktorrohres ist gewährleistet, daß nur Gas aus diesem einzelnen Reaktorrohr aus dem Probenahmeleitungsrohr kommt.

Die Analyse des mit der oder mit den Probenahmeleitungen aufgefangenen Gasstromes und ebenso die Analyse des aus allen anderen Rohren des Mehrrohrreaktors austretenden Gasstromes (Umsetzungsproduktes) erfolgt gaschromatographisch. Aus den Analysenwerten kann leicht und schnell die Wirksamkeit des zu untersuchenden Katalysators oder der zu untersuchenden Katalysatoren berechnet werden. Die Wirksamkeit (Aktivität) von festen Katalysatoren wird vorzugsweise mit Hilfe der kinetischen Kenngrößen, Umsetzungsgrad oder Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt (Zeitschrift »Chemie-Technik«, 4. Jahrgang 1975, Nr. 12, Seiten 443 bis 448).

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt auf der Hand. Man füllt einfach in mit Probenahmeleitungen versehene Rohre des (im Betrieb befindlichen) Mehrrohrreaktors den oder die zu prüfenden Katalysatoren ein. Da die Bedingungen für alle Rohre im Mehrrohrreaktor gleich sind, läßt sich die Wirksamkeit der zu prüfenden Katalysatoren untereinander sowie mit dem Durchschnitt des Reaktors direkt, und zwar unter technischen Betriebsbedingungen vergleichen. Es ist also absolut gewährleistet, daß alle Katalysatoren in den Versuchsrohren unter identischen Bedingungen bezüglich Gaszusammensetzung, Kühlmitteltemperatur, Druck und Inhibitorzusatz verglichen werden und daß ihre Wirksamkeit unter Betriebsbedingungen ermittelt wird.

Mit dem folgenden Beispiel und an Hand einer Zeichnung soll die vorliegende Erfindung näher erläutert werden.

Fig. 1 zeigt einen, für die technische Produktion von Äthylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren gebräuchlichen Mehrrohrreaktor mit angebrachter Rohrleitung (Probenahmeleitung) gemäß Erfindung.

Fig. 2 zeigt eine detaillierte Ansicht der Probenahmeleitung und ihrer Anbringung am Mehrrohrreaktor.

Fig. 3 zeigt die Meßergebnisse mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung und dem erfindungsgemäßen Verfahren an zwei verschiedenen wirksamen Silberkatalysatoren im Vergleich zum Stand der Technik, d.i. Probenahme am Auslaßstutzen des Mehrrohrreaktors.

Der Mehrrohrreaktor 1 trägt den üblichen Einlaßstutzen 2 (Strömungsrichtung des Gasgemisches in Pfeilrichtung) und Auslaßstutzen 3 mit Mannloch (Mannlochdeckel) 4. Im Inneren des Mehrrohrreaktors 1 befinden sich die einzelnen, mit Katalysator gefüllten Reaktorrohre 5, wobei unterhalb dieser Rohre das Metallgewebe 6, gestützt durch die Trägerplatte 7, angeordnet ist. Die Trägerplatte 7 ist mittels der Schrauben 8 am Rohrboden 9 des Mehrrohrreaktors 1 befestigt.

An das Reaktorrohr 5a, mit dem zu untersuchenden Katalysator, ist die Probenahmeleitung 10 angeschlossen; diese ist mit dem Ventil 11 absperrbar. Die Probenahmeleitung 10 wird durch den Mannlochdeckel 4 über den Stutzen 12 herausgeführt. Zur atmosphärischen Abdichtung ist im Blinddeckel 13 des Stützens 12

eine Stopfbuchsichtung 14 eingesetzt. Die Rohrleitung 10 ist mit dem Bügel 15 und den Schrauben 16 an der Trägerplatte 7 derart befestigt, daß sie an das Metallgewebe 6, in der Mitte des Rohres 5a liegend, bündig anschließt. Der Durchmesser der Probenahmeleitung 10 beträgt bei der vorliegenden Ausführungsform etwa 15 mm und der Durchmesser der Rohre 5 (5a) liegt bei etwa 30 mm (ein für Mehrrohrreaktoren zur technischen Herstellung von Äthylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren übliches Maß).

Ausgegangen wird von einem Äthylenoxid-Mehrohrreaktor mit etwa 3000 Rohren, die mit einem üblichen Silber-Trägerkatalysator gefüllt sind (vgl. Fig. 1). Der Mehrrohrreaktor ist Bestandteil einer Großanlage für die Herstellung von Äthylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren und der eingefüllte Silber-Trägerkatalysator ist seit neun Jahren in der Anlage (solche Mehrrohrreaktoren sowie die großtechnische Herstellung von Äthylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren im einzelnen sind in Hydrocarbon Processing, November 1973, Seite 130, ausführlich beschrieben).

Zwei gebräuchliche (am Markt erhältliche), neue, d. h., noch ungebrauchte Silber-Trägerkatalysatoren für die technische Produktion von Äthylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren werden gemäß vorliegender Erfindung auf ihre Wirksamkeit hin untersucht. Dabei kommt es weder auf die Zusammensetzung der Katalysatoren noch auf irgendwelche Details der Großanlage bzw. des Produktionsverfahrens an. Mit dem Beispiel an einem Äthylenoxid-Mehrohrreaktor soll die Anwendbarkeit und Durchführung im einzelnen der erfindungsgemäßen Probenahme beim Gasstrom-Ausgang einzelner Rohre des Mehrrohrreaktors, der für

die heterogene Katalyse in der Gasphase im technischen Maßstab eingesetzt wird, demonstriert werden. Als Maß für die Wirksamkeit der Katalysatoren wird der Umsatz und die Ausbeute herangezogen. Danach ist die Wirksamkeit um so größer, je höher die Ausbeute bei einem gegebenen Umsatz ist.

Zwei Rohre des Mehrrohrreaktors werden entleert und je ein Rohr mit zu untersuchendem Katalysator gefüllt. An den beiden Rohren werden (jeweils an der Seite des Gasstrom-Austritts) Probenahmeleitungen montiert (vgl. Fig. 1 und 2). Am Auslaßstutzen des Mehrrohrreaktors sowie an den beiden Probenahmeleitungen werden Gasproben genommen und diese gaschromatographisch untersucht. Aus den Analysenwerten wird der Umsatz an Äthylen sowie die erzielte Selektivität errechnet. Die Probenahmen und gaschromatographischen Messungen werden in einem Zeitraum von mehreren Wochen unter den gegebenen wechselnden Betriebsbedingungen durchgeführt. Alle Änderungen, z. B. beim Anlagendurchsatz, bei der Reaktionsgas-Zusammensetzung, schlagen sich in der absoluten Höhe der Werte nieder. Das erwartete Ergebnis, daß nämlich der neue Katalysator eine bessere Wirksamkeit besitzt als der bereits neun Jahre in Betrieb befindliche, zeigt sich in einer über den gesamten Meßzeitraum reproduzierbar deutlich höheren Ausbeute bei leicht verbessertem Umsatz. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 dargestellt: Unter »Durchschnitt Reaktor« werden die Untersuchungsergebnisse der Gasproben am Auslaßstutzen des Mehrrohrreaktors verstanden. Mit »Reaktorrohr 1« und »Reaktorrohr 2« sind jene Reaktorrohre bezeichnet, in die die beiden zu untersuchenden Katalysatoren eingefüllt worden sind.

Hierzu 3 Blatt Zeichnungen

Fig. 2

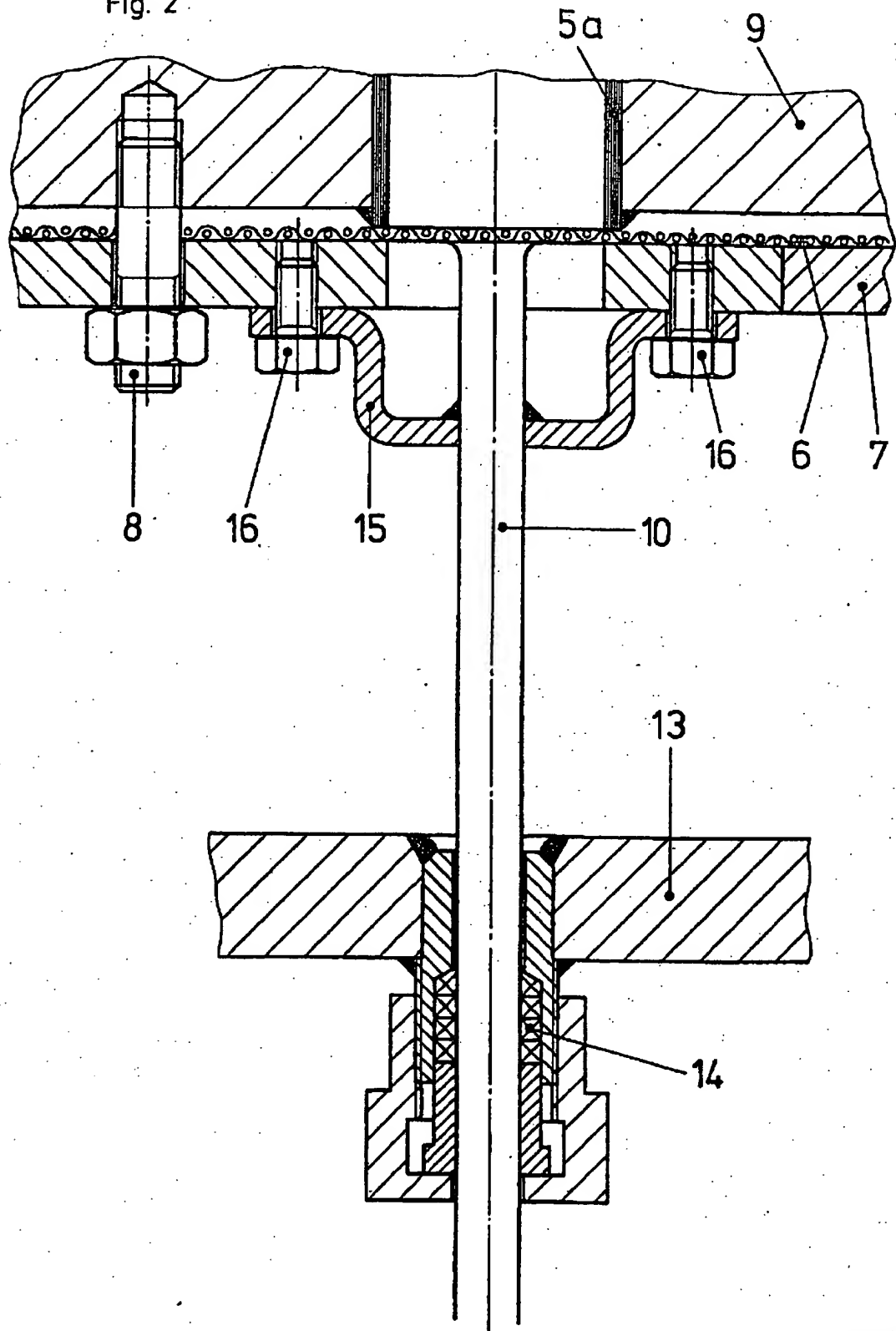


Fig. 3

- Reaktorrohr 1  
○ Reaktorrohr 2  
X Durchschnitt Reaktor

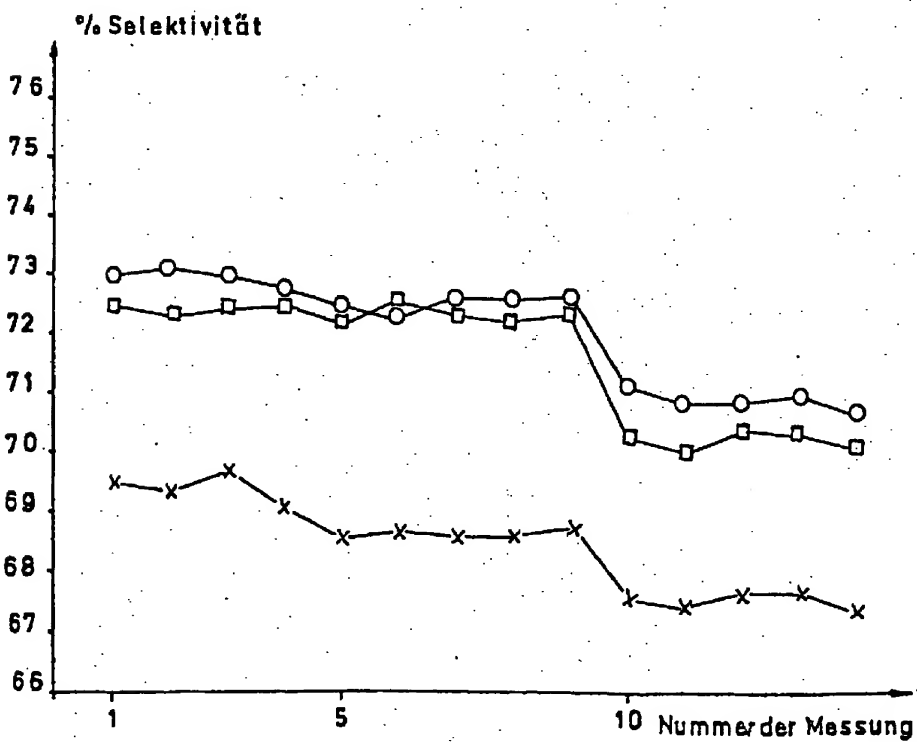
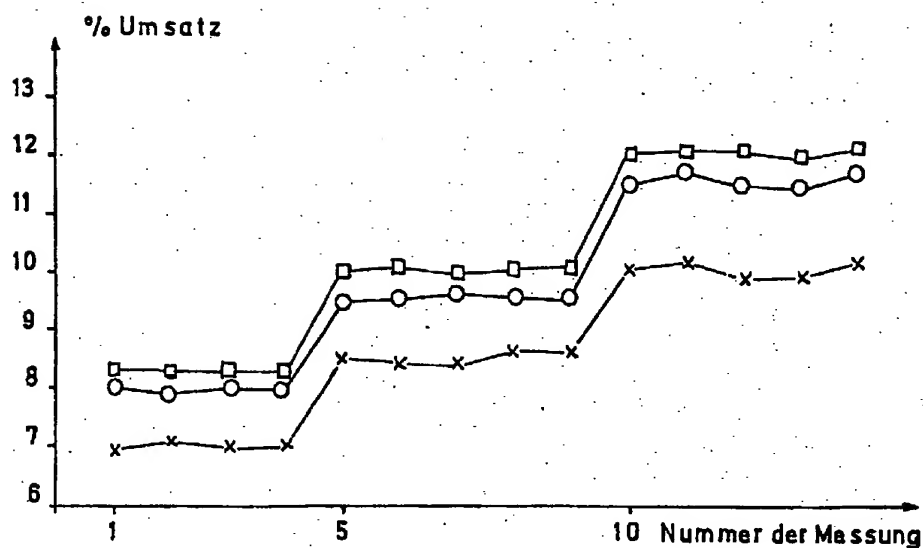
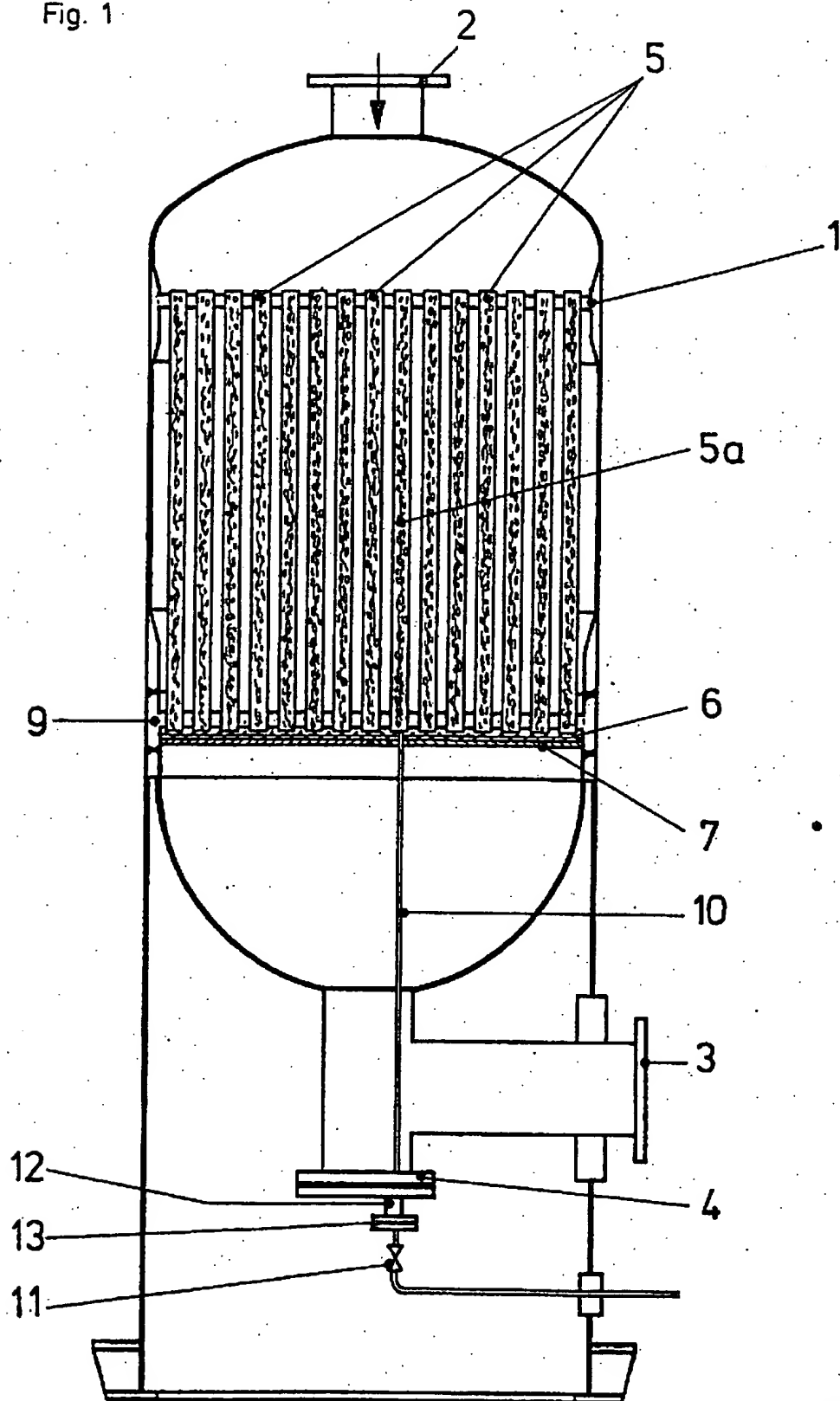




Fig. 1



51

Int. Cl.<sup>2</sup>:

G 01 N 31/10

19 Federal Republic  
of Germany

German Patent Office

11

## Auslegeschrift 27 14 939

21

Application Number: P 27 14 939.9-52

22

Filing Date: April 2, 1977

43

Disclosure Date: October 5, 1978

44

Publication Date: November 29, 1979

30

Union Priority:

32 33 31

54

Description:

Method and Device for Testing the Activity of Solid Catalysts

71

Applicant:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

72

Inventors:

Josef Alfranseder, 8261 Markt  
Dr. Siegfried Rebsdatt, Dipl.-Chem., 8261 Burg  
Sigmund Mayer, 8261 Burgkirchen  
Hans-Ulrich Freiberg, 8262 Altötting

56

Citations for the evaluation of patentability:  
DD 75415

11.79 909 548/381

DE 27 14 939 B2

## Patent Claims

1. Method for testing the activity of a solid catalyst for reactions between gaseous reaction components during commercial-scale reaction of same, whereby said gaseous reaction components under reaction conditions are led through the filled tubes of a multitube reactor, the gaseous reaction product is collected and analyzed, and from this analysis the activity of said catalyst is determined, characterized in that a tube in said multitube reactor is filled with said catalyst to be tested, and that the reaction product exiting from said tube is collected separately from the reaction product exiting from the other tubes.
2. Device for carrying out the method according to Claim 1, comprising a multitube reactor having piping for collecting the gaseous reaction product, in which the tubes of said multitube reactor are filled with catalyst, characterized in that a tube (5a) of said multitube reactor (1) contains the catalyst to be tested, and that said tube (5a) is provided with piping (10) that is separate from that piping (3) used to collect the reaction product from the other tubes (5).

The invention relates to a method for testing the activity of a solid catalyst for reactions between gaseous reaction components during their commercial scale reaction of same, in which said gaseous reaction components under reaction conditions are led through the filled tubes of a multitube reactor, the gaseous reaction product is collected and analyzed, and from this analysis the activity of said catalyst is determined.

The invention further relates to a device for carrying out this method.

It has long been known that many of the most important products for the chemical industry, such as ethylene oxide, vinyl chloride, and methanol, for example, are produced on a commercial scale in multitube reactors by means of a heterogeneously catalyzed gas phase reaction. The solid catalyst is hereby filled into many individual tubes that are combined in a bundle and surrounded by a heat transfer medium. The starting materials to be reacted (reaction components) and any auxiliary agents enter in the gaseous state at one end of the multitube reactor, the reaction takes place under reaction conditions in individual tubes while reaction components flow through same, and the gaseous reaction product exits at the other end of the reactor and collectively leaves the multitube reactor. Multitube reactors themselves have been commonly known in the prior art for some time (Ost-Rassow, *Lehrbuch der chemischen Technologie [Handbook of Chemical Technology]*, Johann Ambrosius Barth Press, Leipzig, 1965, Volume 2, 27th Edition, pp. 1002, 1091, and 1103).

Furthermore, it is known that testing of newly developed catalysts for the aforementioned gas phase reactions is carried out in small laboratory apparatus (*Chemie-Technik [Chemical Engineering]*, Volume 4, 1975, No. 12, pp. 443-448; German Unexamined Patent Application 24 48 449, in particular pp. 26-27, and 36-37). These apparatus analyze and test, for example, the activity of newly developed catalysts under the influence of various variables such as gas composition, temperature, pressure, addition of promoting agents, and the like.

A method and an apparatus are known from DD-PS 75 415 that enable testing of large catalyst bodies under reaction conditions without the need for comminuting of said catalyst, as is generally the case for laboratory apparatus. The catalyst to be tested is hereby filled into a reactor containing one or several tubes that are specially equipped for introducing gaseous reaction

components and layering of catalyst bodies, the reactor is operated under reaction conditions, and the gaseous reaction product is collected and analyzed. The properties under study are then determined from the analytical results.

This known method and apparatus enable testing on a laboratory or pilot scale, particularly for large catalyst bodies. However, the determined values do not permit definite conclusions to be drawn as to how the tested catalyst will behave during commercial-scale production, for which multitube reactors are typically used.

It is generally known that transferring the results from laboratory apparatus to the commercial scale is extremely risky. Although reaction conditions can be simulated better in a pilot facility than in a laboratory apparatus, the knowledge and experience thus gained cannot be indiscriminately transferred to the commercial application. This is especially true for the commercial synthesis of ethylene oxide (German Unexamined Patent Application 21 59 346, pp. 2-13, in particular pp. 12-13 and 23-24).

Ethylene oxide is commercially produced from ethylene and oxygen, using silver catalysts, by the direct oxidation process (*Hydrocarbon Processing*, November 1973, pp. 129-132).

Testing of newly developed catalysts, such as for ethylene oxide synthesis, in laboratory apparatus or pilot facilities also has the disadvantage that the published results from various sources allow only qualified comparisons, at best. Thus, the literature does not support definitive conclusions as to which of the various described catalysts is better. This is possible only by direct comparison using test apparatus under completely identical conditions.

The objective of the present invention is thus to provide a method and an apparatus that allow testing of solid catalysts for heterogeneously catalyzed gas phase reactions, particularly for the production of ethylene oxide by the direct oxidation process, during commercial production in a multitube reactor.

This objective is achieved by the aforementioned method according to the invention, in that a tube in the multitube reactor is filled with the catalyst to be tested, and the reaction product exiting from said tube is collected separately from the reaction product exiting from the other tubes.

The apparatus for carrying out the method according to the invention comprises a multitube reactor having piping for collecting the gaseous reaction product, whereby the tubes of said multitube reactor are filled with catalyst, characterized in that a tube in said multitube reactor contains the catalyst to be tested, and that said tube is provided with piping that is separate from that piping used to collect the reaction product from the other tubes.

Using the method and apparatus according to the invention, a technique has been found by which testing of the activity of solid catalysts for heterogeneous catalysis in the gas phase may be carried out directly at the multitube reactors used for commercial production, during operation.

According to the invention, the catalyst to be tested is filled into a tube in the multitube reactor, and it does not matter which of the plurality of tubes in said multitube reactor is chosen (if required, said tube is made available beforehand by unloading the catalyst charge contained therein). If a plurality of different catalysts is tested at the same time, each of said catalysts must be individually filled into a separate tube in said multitube reactor.

Collection of the gaseous reaction product exiting from the tube that is filled with the catalyst to be tested is preferably carried out by means of piping, attached to said tube or joined thereto, that accepts the gas stream or a portion thereof and that leads out of the multitube

reactor. In cases where a plurality of tubes in said multitube reactor is filled with a catalyst to be tested, each of said tubes must be provided with piping as described above. It has proven to be particularly advantageous if the diameter of said piping (sample line) is about 20 to 70%, preferably about 30 to 50%, smaller than that of said reactor tube from which the gas stream is collected. Said piping is hereby simply inserted into said tube of said multitube reactor, or pushed against said tube until separated therefrom by a short distance, preferably approximately 3 to 5 mm, and fixed in this position. For the customary multitube reactors used in the commercial production of ethylene oxide, for example, the internal diameter of said piping (sample line) is 2 to 20 mm, preferably 3 to 15 mm, particularly preferably 4 to 12 mm. For piping having the referenced internal diameters, the quantity of gas (sample) collected is so small in comparison to the total quantity of gas exiting from the tube of said multitube reactor (to which said piping is attached) that there is no danger of intake (gas infiltration) of gas exiting from surrounding tubes in said multitube reactor. On the other hand, the cross section of said sample line is small in comparison to the cross section of said tube in said multitube reactor, so that the overall gas velocity in said reactor tube (to which said sample line is connected) is comparable to the gas velocity in the other said tubes.

A sample valve is preferably installed at the end of the sample line leading from the reactor, for example by means of a fitting. The gas sample can be withdrawn from the pressurized reactor by opening the valve. The arrangement according to the invention of the sample line directly at the gas outlet of a reactor tube assures that only gas from this particular reactor tube exits from the sample piping.

Analysis of the gas stream collected with one or more sets of piping, as well as analysis of the gas stream exiting from all other tubes in the multitube reactor (reaction product), is performed by gas chromatography. The activity of the catalyst or catalysts to be tested can be quickly and easily calculated from the analytical results. The activity of solid catalysts is preferably expressed using kinetic parameters, conversion rate, or reaction rate (*Chemie-Technik* [Chemical Engineering], Volume 4, 1975, No. 12, pp. 443-448).

The advantage of the method according to the invention is obvious. One simply fills the catalyst or catalysts to be tested into the tubes, provided with sample piping, in the multitube reactor while in operation. Since the conditions for all tubes in said multitube reactor are the same, the activities of the catalysts to be tested may be directly compared with one another, as well as with the average for said reactor, even under commercial-scale operating conditions. Absolute assurance is thus provided that all catalysts in the testing tubes are compared under identical conditions with respect to gas composition, coolant temperature, pressure, and addition of inhibitors, and that the activity of said catalysts is determined under actual operating conditions.

The present invention is explained in more detail by means of the following example and drawings.

Figure 1 shows a customary multitube reactor for the commercial production of ethylene oxide by the direct oxidation process, with attached piping (sample line) according to the invention.

Figure 2 shows a detailed view of the sample line and attachment of it to the multitube reactor.

Figure 3 shows the test results using the inventive apparatus and the inventive method for two different active silver catalysts, compared to prior art—by withdrawing a sample at the discharge fitting of the multitube reactor.

The multitube reactor 1 has the customary inlet fitting 2 (flow of the gas mixture is in the direction of the arrow) and outlet fitting 3 with manhole (manhole cover) 4. Inside said multitube reactor 1 are situated the individual reactor tubes 5 filled with catalyst, under which the metal gauze 6, supported by the support plate 7, is arranged. Said support plate 7 is fastened to the tube base 9 of said multitube reactor 1 by means of bolts 8.

The sample line 10 is connected to the reactor tube 5a filled with catalyst to be tested, and this sample line is closable by the valve 11. Said sample line 10 leads out through the manhole cover 4 via the fitting 12. A stuffing box 14 is inserted in the blind-off cap 13 of said fitting 12 to provide an airtight seal. The piping 10 is fastened to the support plate 7 by means of the brace 15 and bolts 16 such that said piping adjoins the metal gauze 6 flush at the center of said tube 5a. The diameter of said sample line 10 for the present embodiment is approximately 15 mm, and the diameter of said tube 5 (5a) is approximately 30 mm (a customary dimension for multitube reactors for the commercial production of ethylene oxide, using the direct oxidation process).

The testing proceeds from an ethylene oxide multitube reactor containing approximately 3000 tubes that were filled with a customary silver catalyst (see Figure 1). Said multitube reactor is a component of a commercial unit for producing ethylene oxide by the direct oxidation process, and the loaded silver support catalyst had been in the unit for nine years. (Such multitube reactors, and the commercial production of ethylene oxide by the direct oxidation process in particular, are fully described in *Hydrocarbon Processing*, November 1973, p. 130.)

Two conventional, (commercially available), new unused silver supported catalysts for commercial production of ethylene oxide by the direct oxidation process are tested for activity according to the present invention. Neither the composition of said catalysts nor any details of said commercial unit or the production process is of concern in this regard. The example of an ethylene oxide multitube reactor is intended in particular to demonstrate the applicability and implementation of inventive sampling at the gas stream outlet of individual tubes in said multitube reactor used for commercial scale heterogeneous catalysis in the gas phase. The conversion and yield were used as a measure of the activity of said catalysts. The activity increases as the yield increases for a given conversion rate.

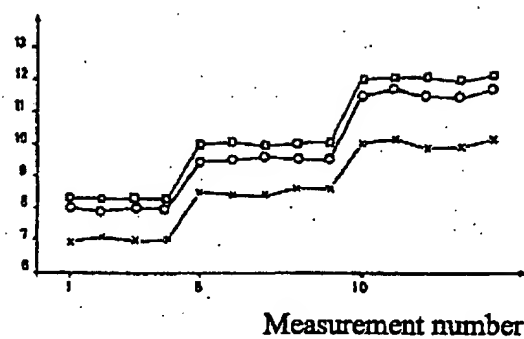
Two tubes in the multitube reactor are evacuated and each is filled with catalyst to be tested. Sample piping is installed on both tubes, on the gas stream exit side (see Figures 1 and 2). Gas samples are taken at the discharge fitting of said multitube reactor and at both locations of the sample piping, and were analyzed by gas chromatograph. From these analytical results, the conversion of ethylene and the desired selectivity are calculated. Said samples and gas chromatographic measurements are taken over a period of several weeks under the varying operating conditions given. All changes, such as for the unit throughput or reaction gas composition, occurred at the absolute peak values. The expected results, that the new catalyst would be more active than the catalyst already in use for nine years, were confirmed by the markedly greater yield at a slightly improved conversion, which was reproducible throughout the entire measurement period. The results are shown in Figure 3. "Reactor average" is understood to mean the test results for gas samples taken at the discharge fitting. "Reactor tube 1" and "reactor tube 2" denote those reactor tubes into which the catalyst was filled.

DRAWINGS, PAGE 3

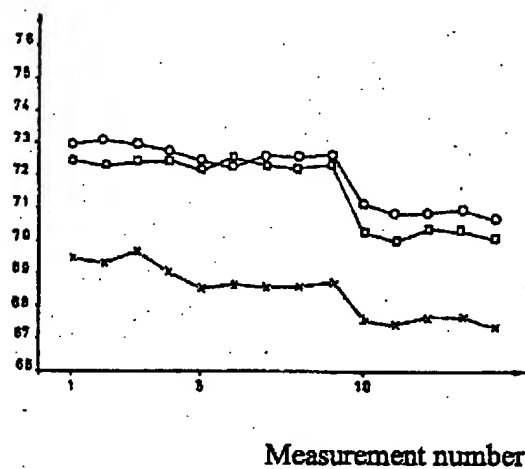
Number: 27 14 939  
Int. Cl.<sup>2</sup>: G 01 N 31/10  
Publication  
Date: November 29, 1979

✓ Reactor tube 1  
□ Reactor tube 2  
□ Reactor average

% Conversion



% Selectivity



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**